

# Chapitre VI

## Matériaux organiques polymères

### Sommaire

I. Architecture moléculaire.....	2
I.1. Macromolécule et polymère.....	2
I.2. Masse molaire et degré de polymérisation.....	4
I.3. Structure des chaînes macromoléculaires .....	8
I.3.a. Dimensionnalité des chaînes.....	8
I.3.b. Conformation des chaînes.....	9
I.3.c. Stéréorégularité ou tacticité des macromolécules.....	11
I.4. Copolymères.....	12
II. Propriétés physico-chimiques .....	14
II.1. Classification des polymères .....	14
II.2. Etat physique – Transition vitreuse.....	15
II.2.a. Polymère cristallin – Température de fusion <b>T<sub>fus</sub></b> .....	15
II.2.b. Polymère amorphe – Température de transition vitreuse <b>T<sub>g</sub></b> .....	15
II.2.c. Polymère semi-cristallin .....	16
II.2.d. Influence de quelques facteurs sur la température de transition vitreuse <b>T<sub>g</sub></b> .....	17
II.3. Propriétés mécaniques.....	19
II.3.a. Loi de Hooke et module d'Young .....	19
II.3.b. Influence de la température sur le module d'Young .....	20
II.4. Solubilité et gonflement (complément).....	22

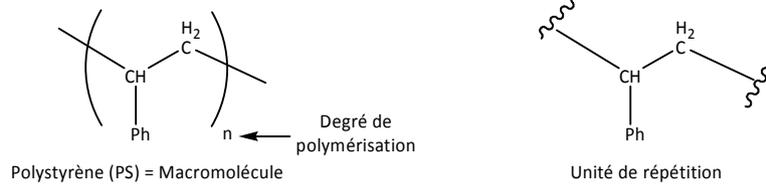
### Références bibliographiques

- Chimie organique et polymères / PC-PC\* / Jean-Marc Urbain / 978-2-09-160326-1
- Chimie Tout-en-un PC-PC\* / Brunot Fosset / 978-2-10-053469-2
- Chimie 2<sup>ème</sup> année PC-PC\* / HPrépa / 978-2-01-145643-4
- Exposés de chimie 2<sup>ème</sup> édition / Jean-Paul Sauvage / 978-2-7298-4046-4
- L'actualité chimique février – mars 2012 / les fibres chimiques à usages textiles
- Des matériaux 3<sup>ème</sup> / Bailon, Dorlot / 978-2-553-00770-5

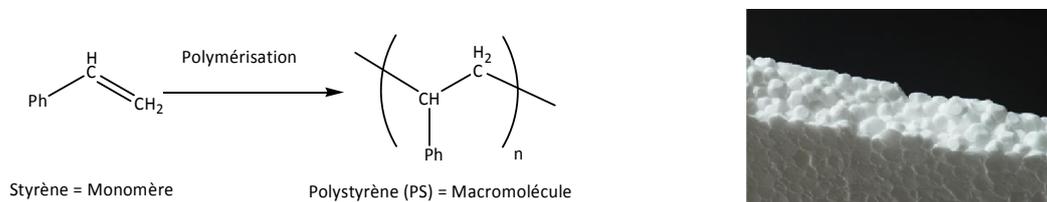
# I. Architecture moléculaire

## I.1. Macromolécule et polymère

**Macromolécule** : Molécule de masse molaire élevée ( $\sim 10^3 - 10^6 \text{ g. mol}^{-1}$ ); mise à part ses extrémités, elle est constituée par la répétition en grand nombre d'un ou plusieurs groupes d'atomes, appelés **unités de répétition** ou **motifs**. Le nombre d'unités de répétition noté  $n$  est appelé **degré de polymérisation**.



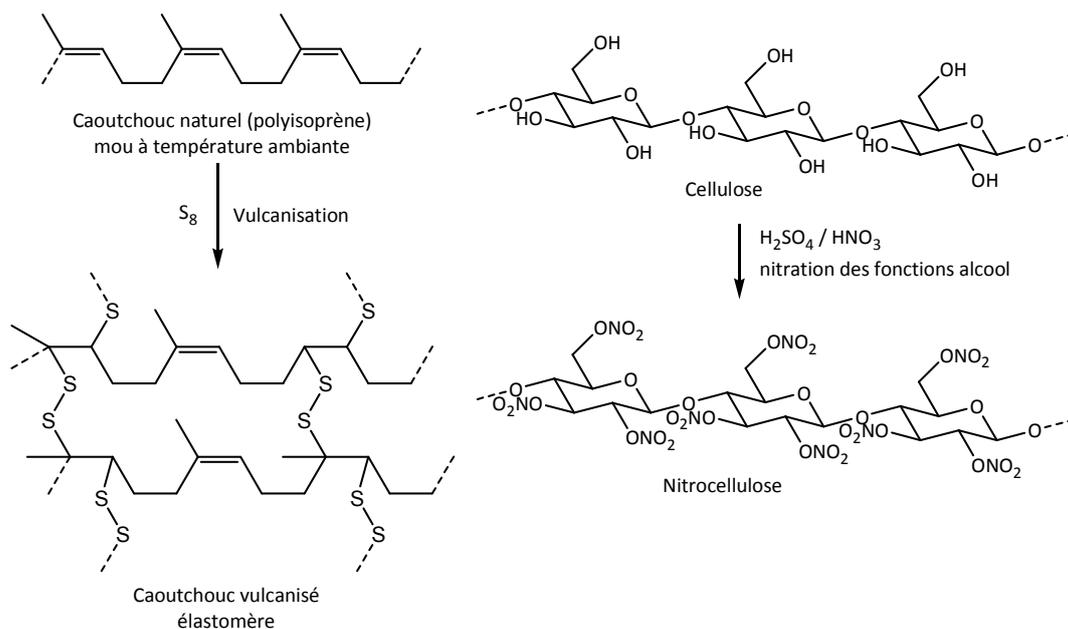
L'**unité de répétition** dérive d'une molécule de faible masse molaire, appelée **monomère** : ici le styrène. D'ailleurs, le polystyrène est synthétisé à partir de son monomère : le styrène.



**Polymère** : **Substance composée de macromolécules** ne comportant pas toutes le même nombre de motifs constitutifs, c'est-à-dire pas toutes la même valeur de  $n$ .

**Attention** : Par abus de langage, les termes *macromolécule* et *polymère* sont souvent confondus, à tort.

Précisons que le polystyrène est une **macromolécule synthétique** puisqu'il n'existe pas dans la nature et est fabriqué par l'homme. Il existe également des **macromolécules naturelles** (caoutchouc, cellulose) et des **macromolécules artificielles** issues de la transformation chimique de macromolécules naturelles (caoutchouc vulcanisé, nitrocellulose ...).





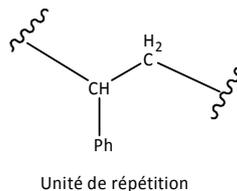
## I.2. Masse molaire et degré de polymérisation

Unité monomère : L'unité monomère correspond au groupe d'atomes qui se lie à une chaîne macromoléculaire lorsqu'un monomère vient s'ajouter à la chaîne en croissance.

Une macromolécule possède une unité monomère unique :

- dans le cas d'un homopolymère, l'unité monomère est l'unité de répétition ;
- dans le cas d'un copolymère (formé à partir de plusieurs monomères), l'unité monomère est un groupe d'atomes fictifs correspondant à une moyenne tenant compte des différents monomères et de leur fraction molaire dans le polymère.

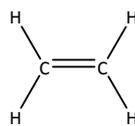
Masse molaire de l'unité monomère d'un homopolymère : Polystyrène



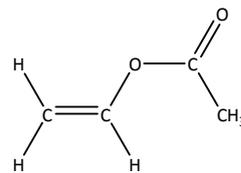
$$M_0 = M_{C_8H_8} = 8 \times 12 + 8 \times 1 = 104 \text{ g. mol}^{-1}$$

Masse molaire de l'unité monomère d'un copolymère : éthylène (60 %) – acétate de vinyle (40 %)

(les pourcentages donnés sont molaires)



Ethylène



Acétate de vinyle

$$M_0 = 0,60 \times M_{\text{éthylène}} + 0,40 \times M_{\text{acétate de vinyle}}$$
$$M_0 = 0,60 \times 28 + 0,40 \times 86 = 51,2 \text{ g. mol}^{-1}$$

Un polymère est constitué d'un ensemble de macromolécules n'ayant pas toutes le même degré de polymérisation et la même masse molaire. C'est pourquoi on caractérise un polymère à l'aide de grandeurs moyennes :

- degré moyen de polymérisation ;
- masse molaire moyenne.

Ces valeurs moyennes peuvent être calculées en utilisant comme pondérations des fractions molaires (plus intuitif) ou des fractions massiques (donne plus de « poids » aux macromolécules les plus massives).

➤ Masse molaire moyenne et degré moyen de polymérisation en nombre

La masse molaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  est la moyenne des masses molaires  $M_i$  des différentes macromolécules de degré de polymérisation  $i$  pondérées par leur fraction molaire :

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i$$

Or, la masse molaire  $M_i$  d'une macromolécule s'écrit en fonction de son degré de polymérisation  $i$  et de la masse molaire  $M_0$  de l'unité monomère :

$$M_i = i \times M_0$$

On en déduit :

$$\bar{M}_n = M_0 \times \sum_{i=1}^{\infty} x_i \times i$$

Par ailleurs, la somme  $\sum_{i=1}^{\infty} x_i \times i$  est la moyenne des degrés de polymérisation pondérée par les fractions molaires des macromolécules. Il s'agit du degré moyen de polymérisation :

$$\bar{DP}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i \times i$$

On a donc une relation directe entre la masse molaire moyenne et le degré moyen de polymérisation d'un polymère :

$$\bar{DP}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0}$$

Remarque : Dans un polymère,  $\bar{DP}_n$  est de l'ordre de quelques milliers ou quelques dizaines de milliers. Dans certains cas, lorsque  $\bar{DP}_n$  est petit, de l'ordre de la dizaine voire de la centaine, on parle d'**oligomère** et non plus de polymère.

➤ Masse molaire moyenne et degré moyen de polymérisation en masse

Les valeurs moyennes sont calculées en utilisant comme pondérations les fractions massiques. On a donc les relations :

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} \omega_i M_i$$

$$\bar{DP}_w = \sum_{i=1}^{\infty} \omega_i \times i$$

De même que précédemment, en utilisant la relation  $M_i = i \times M_0$ , on obtient la relation entre le degré moyen de polymérisation en masse et la masse molaire moyenne en masse :

$$\bar{DP}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_0}$$

Remarque : Utiliser les grandeurs moyennes en masse revient à donner aux chaînes macromoléculaires les plus massives plus de « poids » dans le calcul des valeurs moyennes.

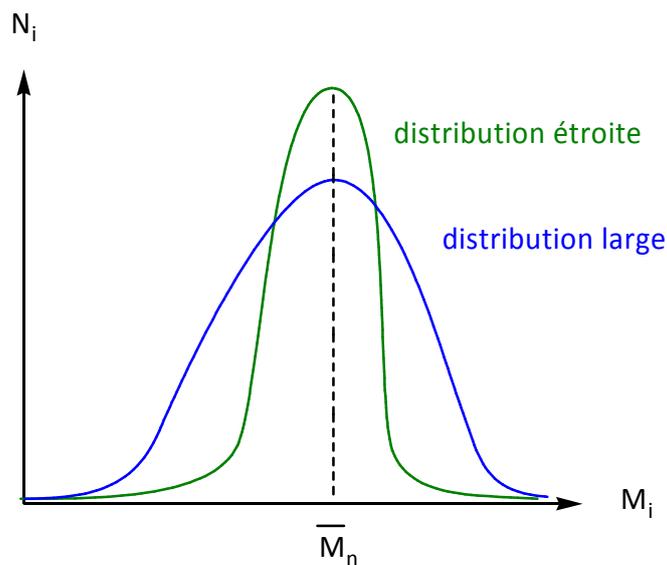
Remarque complémentaire :

- Expérimentalement,  $\overline{M}_n$  peut être déterminé par osmométrie, cryoscopie ou ébulliométrie.
- Expérimentalement,  $\overline{M}_w$  peut être déterminé par des expériences de diffusion dynamique de la lumière (DLS), par ultracentrifugation, par spectrométrie de masse (de type MALDI-TOF) ou par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA).

Pour caractériser un échantillon statistique, la valeur moyenne ne suffit pas. Afin d'apprécier plus complètement la distribution des chaînes macromoléculaires dans un polymère, nous allons étudier leur courbe de distribution.

Appelons  $N_i$  le nombre de chaînes macromoléculaires de masse molaire  $M_i$ .

La courbe de distribution des masses molaires est  $N_i = f(M_i)$ . Son allure permet de voir si un polymère est peu ou beaucoup « dispersé ».



Afin de caractériser la « largeur » de la distribution, on définit l'indice de polymolécularité  $I_p$  :

$$I_p = \frac{\overline{DP}_\omega}{\overline{DP}_n} = \frac{\overline{M}_\omega}{\overline{M}_n}$$

Remarque : on peut montrer que  $\overline{M}_\omega \geq \overline{M}_n$ , il en découle bien sûr que  $\overline{DP}_\omega \geq \overline{DP}_n$  et que  $I_p \geq 1$ .

Cet indice dépend très fortement de la méthode de synthèse du polymère.

Remarques

- Plus  $I_p$  est faible (proche de 1), plus la distribution est étroite en termes de tailles de chaînes. En général, on obtient des propriétés physiques plus intéressantes avec des polymères de faible  $I_p$ .
- Les propriétés et donc les applications des polymères dépendent des masses molaires moyennes et de la distribution des masses molaires. Il faut que  $\overline{M}_n$  dépasse une certaine valeur pour que les propriétés physiques et mécaniques des polymères soient intéressantes.

Dans le cas où les chaînes sont toutes identiques, on parle de polymère monodisperse et on a :

$$\begin{cases} \overline{DP}_n = \overline{DP}_\omega \\ \overline{M}_n = \overline{M}_\omega \\ I_p = 1 \end{cases}$$

**Exercice d'application** : Pour fixer les idées, considérons deux distributions très simples d'un même polymère.

	Distribution 1			Distribution 2		
$M_k$ (g. mol <sup>-1</sup> )	1000	2000	3000	100	2000	3900
$N_k$ (mmol)	2	6	2	3	4	3

Pour chaque distribution, calculer l'indice de polymolécularité. Commenter.

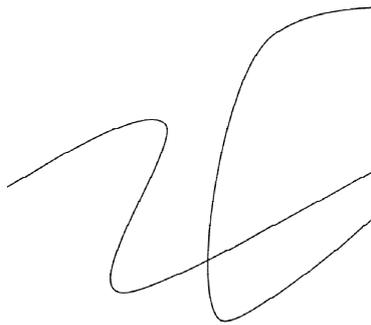
# I.3. Structure des chaînes macromoléculaires

## I.3.a. Dimensionnalité des chaînes

### ➤ Macromolécules monodimensionnelles

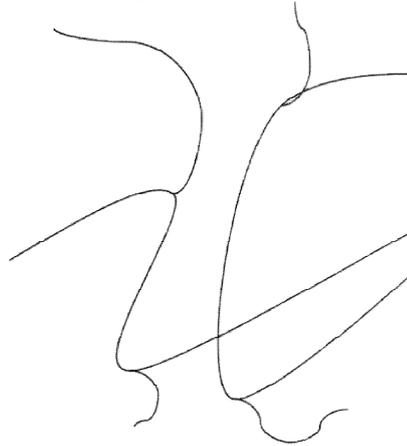
Les macromolécules monodimensionnelles peuvent être :

- linéaires : le trajet de la chaîne dans l'espace est une courbe ;
- ramifiées : il existe des ramifications de faible longueur par rapport à celle de la chaîne principale.



**Macromolécule liné.**

Cas du HDPE



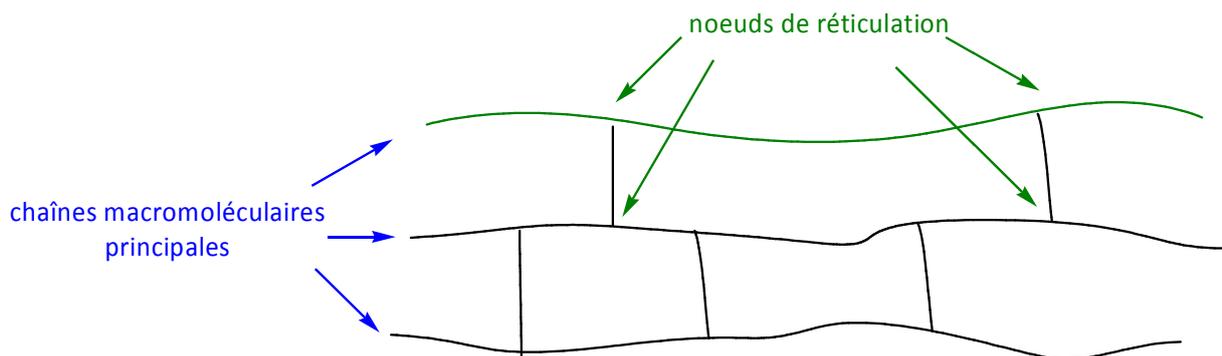
**Macromolécule rarr**

Cas du LDPE

Dans ce type de polymère, ce sont les interactions intermoléculaires entre macromolécules qui permettent la cohésion du matériau.

### ➤ Macromolécules tridimensionnelles

Les chaînes macromoléculaires sont reliées entre elles par des liaisons covalentes pour former un **polymère en réseau** ou **polymère réticulé**.



Polymère réticulé

Dans le cas d'un polymère réticulé, les macromolécules sont aussi liées chimiquement *via* les réticulations. Elles forment donc une sorte de macromolécule géante.

Comme nous le verrons plus loin, le taux de réticulation (nombre de nœuds de réticulation / nombre d'unités monomères) influence considérablement les propriétés physiques des polymères.

### I.3.b. Conformation des chaînes

➤ Cas d'une chaîne flexible isolée dans le vide : pelote statistique

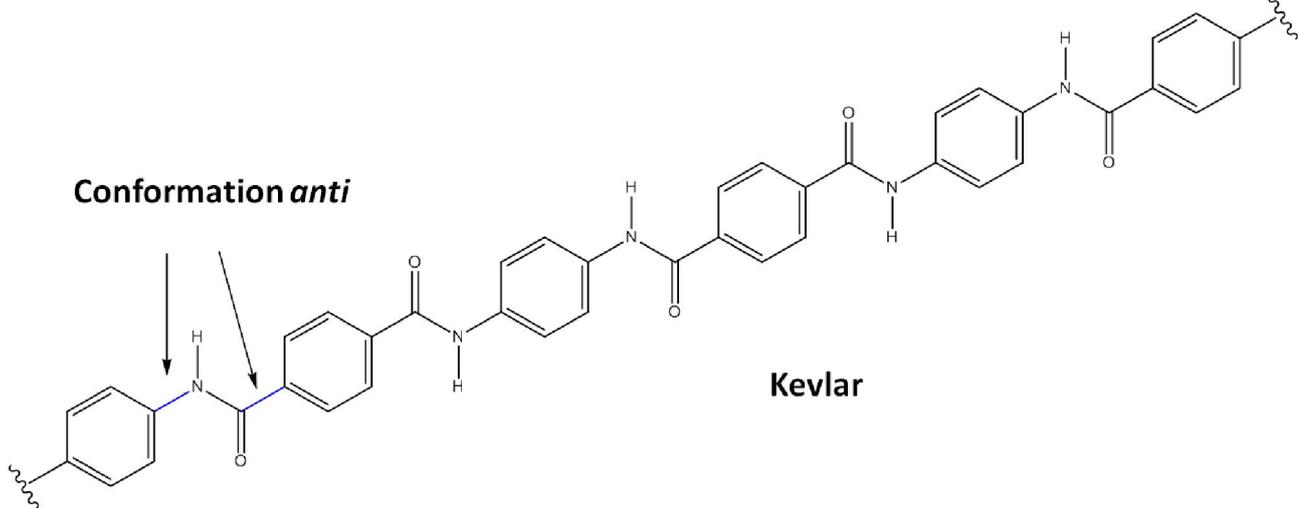
Pour une chaîne de polyéthylène constituée de 20 000 liaisons C-C de longueur 0,154 nm, la distance entre les deux extrémités de la chaîne vaudrait  $20\,000 \times 0,154 = 3\,080$  nm pour la chaîne complètement étirée, alors qu'en pelote statistique elle vaut environ 50 nm (rayon de la pelote de l'ordre de quelques dizaines de nm).



Conformation en pelote statistique favorisée par le développement des interactions intermoléculaires

➤ Cas d'une chaîne rigide : exemple du kevlar

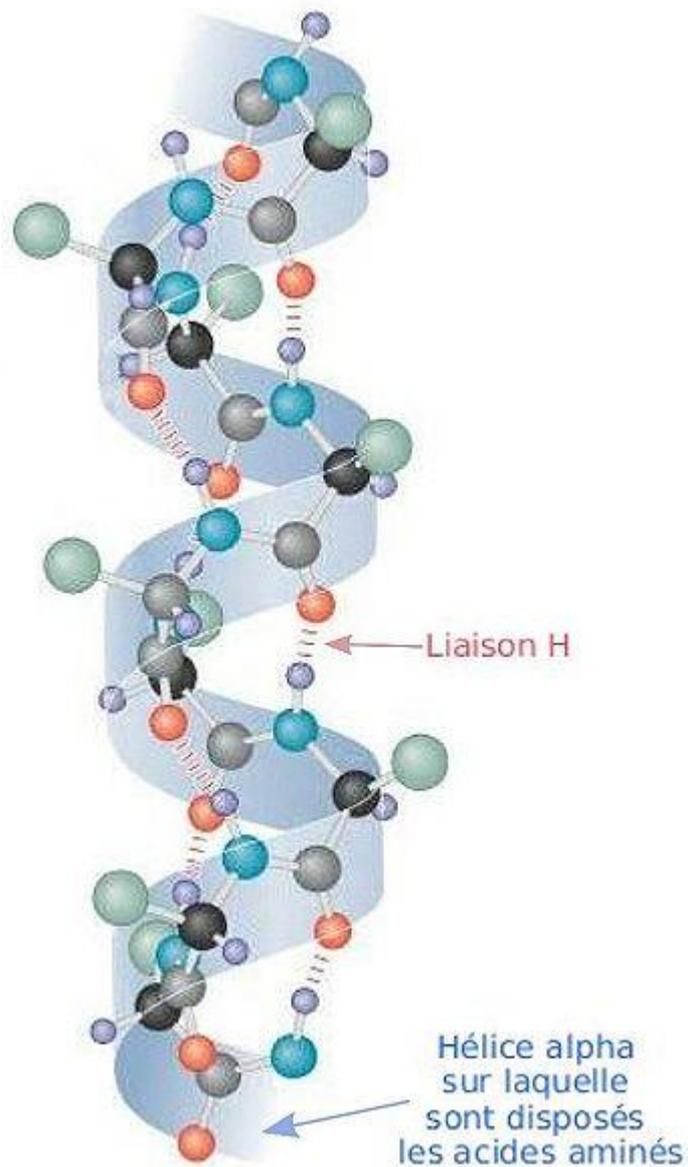
La structure conjuguée plane avec une conformation anti bloquée pour les groupements amides ainsi que les liaisons hydrogène entre les chaînes macromoléculaires confèrent au kevlar une très grande résistance aux chocs.



La succession de conformations anti bloquée confère à la chaîne une conformation en zig-zag plan. On parle parfois d'arrangement en bâtonnets.

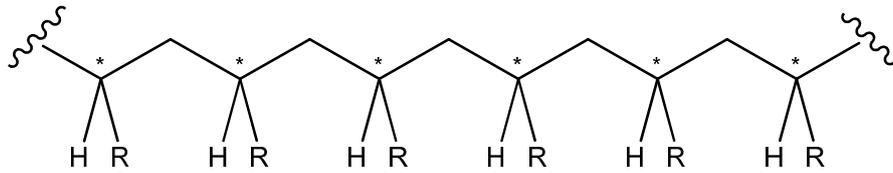
➤ Conformation en hélice

Des macromolécules comme le polypropylène cristallin ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE ou téflon de motif  $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ ) peuvent adopter des conformations en hélice. On retrouve également ce type de conformation dans des macromolécules naturelles comme les protéines dans lesquelles la stabilité de la conformation en hélice est principalement assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaires.

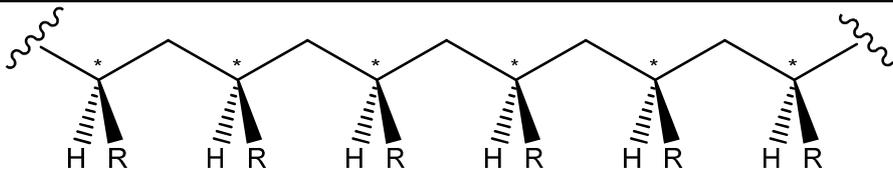


### I.3.c. Stéréorégularité ou tacticité des macromolécules

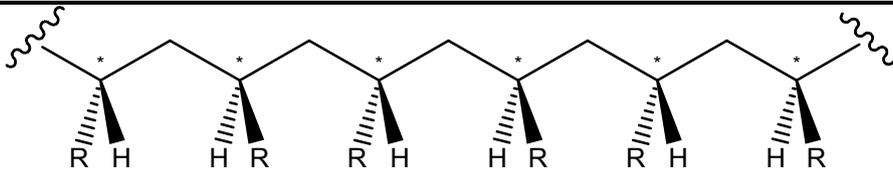
Une polymérisation peut se faire de façon stéréorégulière ou non. En disposant la chaîne carbonée principale dans le plan de la feuille en conformation zig-zag plan, les groupements R peuvent se placer soit régulièrement (stéréorégularité) soit au hasard.



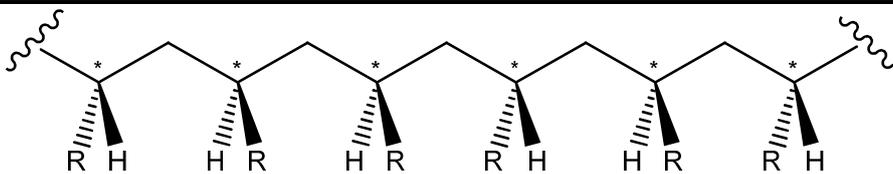
#### Tacticité



Tous les groupements R du même côté : **isotactique**



Les groupements R sont en alternance : **syndiotactique**



Les groupements R disposés aléatoirement : **atactique**

La tacticité des macromolécules influence la disposition des chaînes les unes par rapport aux autres, et donc les propriétés physiques des polymères correspondants.

## I.4. Copolymères

Tous les polymères évoqués jusqu'ici (excepté le caoutchouc vulcanisé qui ne peut pas être défini à l'aide d'un motif unique) sont constitués d'un motif unique : ce sont des homopolymères.

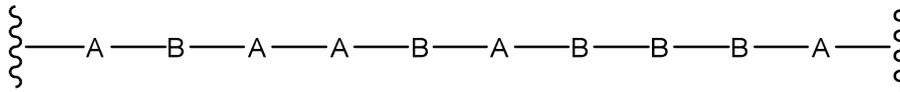
On rencontre également des polymères qui présentent dans leur structure différents motifs, cela permet d'avoir accès à une architecture moléculaire plus variée, et donc des propriétés physiques plus riches.

Les architectures des copolymères sont très variées. La formation de copolymères peut conduire à des **matériaux homogènes** ou à des **matériaux hétérogènes**.

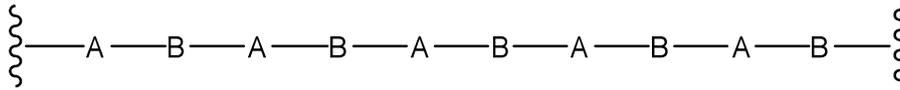
### Quatre types structuraux de copolymères

#### ➤ Matériaux homogènes

- Copolymère statistique : Les unités de répétition A et B se lient de façon aléatoire

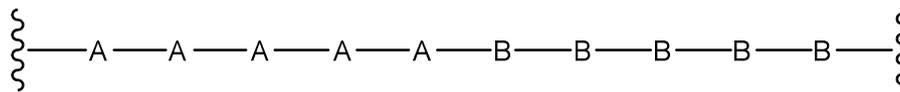


- Copolymère alterné : Les unités de répétition A et B se lient de façon alternée

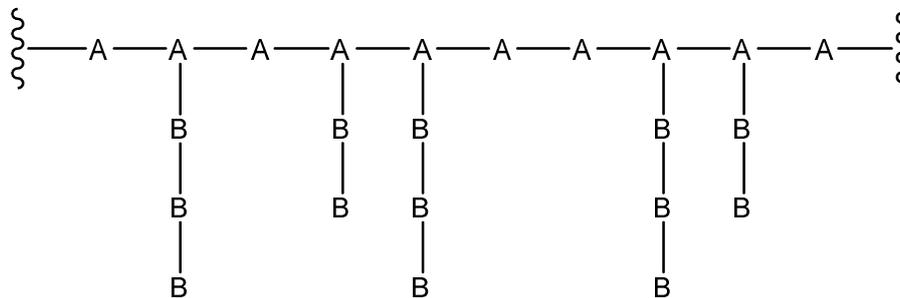


#### ➤ Matériaux hétérogènes

- Copolymère à blocs : Les unités de répétition identiques sont regroupées



- Copolymère greffé : Des chaînes latérales sont greffées sur la chaîne principale

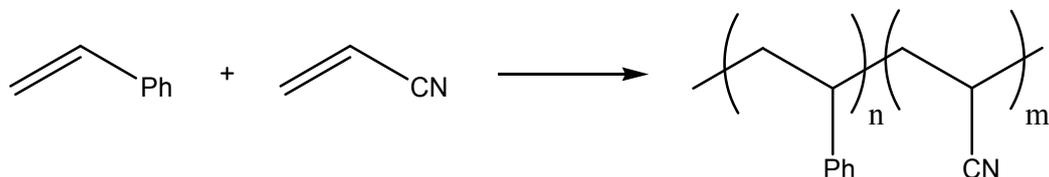


Les copolymères peuvent être préparés soit par copolymérisation (cas du SAN) de plusieurs monomères (copolymères statistiques, alternés ou à blocs), soit par modification chimique (caoutchouc vulcanisé) d'un polymère préformé (copolymère à blocs et greffés).

- **Copolymère SAN : copolymère styrène-acrylonitrile**

Le SAN est par exemple utilisé pour l'emballage alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, la fabrication de pièces pour la construction automobile.

Ce copolymère est obtenu par copolymérisation radicalaire statistique.

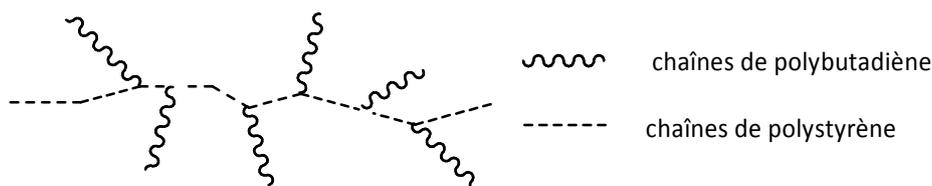


On peut également former le polymère ABS.

ABS = Acrylonitrile-butadiène-styrène : Ils sont obtenus par greffage puis réticulation sur le PB (tronc) du copolymère styrène-acrylonitrile (SAN). Ils sont connus pour leur très grande résistance aux chocs (> à celle du PS choc). SAN confère la rigidité et PB l'élasticité et donc la résistance aux chocs.

- **Le polystyrène choc (PS choc)**

Ce polymère est obtenu à partir de polybutadiène et de styrène monomère.



Il s'agit d'un copolymère greffé, il s'agit donc d'un matériau hétérogène.

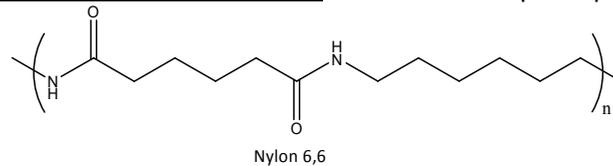
## II. Propriétés physico-chimiques

### II.1. Classification des polymères

Les polymères sont classés en trois grandes familles.

Les thermoplastiques : par chauffage, ils ramollissent suffisamment pour être moulés et mis en forme sans modification de leur structure chimique, et ceci de manière réversible.

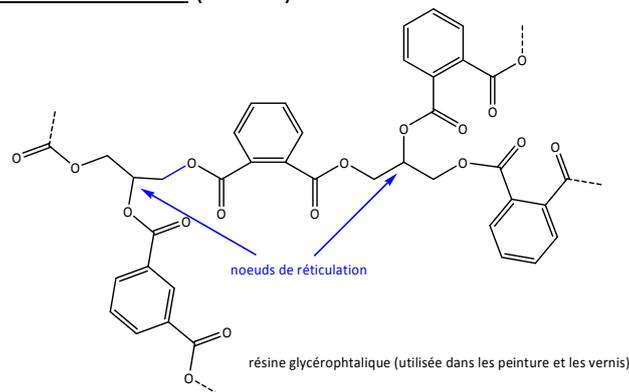
La plupart des polymères à chaînes linéaires ou ramifiées sont des thermoplastiques.



Les thermodurs (ou thermodurcissables) : en général, une élévation de température favorise la réaction de polymérisation qui va faire augmenter le degré de réticulation et donc la rigidité (durcissement du matériau), de manière irréversible. Si on chauffe trop, il se décompose sans subir de fusion.

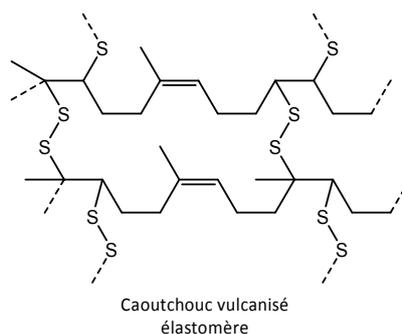
Dans le cas limite, un tel polymère est constitué d'une seule macromolécule géante infusible et insoluble dans n'importe quel solvant.

Les polymères à structure fortement réticulée (réseau) sont des thermodurcissables.



Les élastomères : polymères ayant des propriétés élastiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent subir de grandes déformations totalement élastiques car le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres n'est limité que par une légère réticulation (de l'ordre de 1 réticulation pour 1000 motifs).

Les polymères à structure faiblement réticulée (réseau lâche, taux de réticulation de l'ordre de 1 pour 100 ou 1000) sont des élastomères.



## II.2. Etat physique – Transition vitreuse

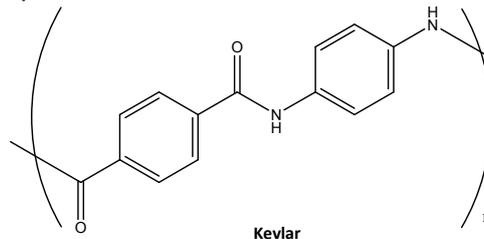
### II.2.a. Polymère cristallin – Température de fusion $T_{fus}$

Pour cristalliser, il faut :

- une très grande régularité des macromolécules donc des chaînes linéaires sans défauts, des conformations zig-zag plan ou en hélice ;
- des forces intermoléculaires importantes permettant une grande cohésion.

Comme un corps pur, un polymère cristallin fond (passage de l'état solide à l'état liquide) à une température fixe appelée température de fusion  $T_{fus}$ .

Kevlar : linéaire et très régulier => polymère cristallin



Le kevlar est un polymère thermoplastique et cristallin.

Il est très résistant aux chocs :

- résistance à la rupture : 3100 MPa
- module de Young :  $E \sim 70 - 125$  GPa

Remarque : Pour des raisons entropiques, le cristal parfait n'existe pas. On rencontre nécessairement des irrégularités ou des défauts.

### II.2.b. Polymère amorphe – Température de transition vitreuse $T_g$

Lorsque les liaisons intermoléculaires sont faibles et que les macromolécules ne présentent pas de régularité, il y a enchevêtrement des chaînes (situation limite = pelote statistique), elles s'imbriquent les unes dans les autres (structure de liquide « figé »). Le polymère est amorphe.

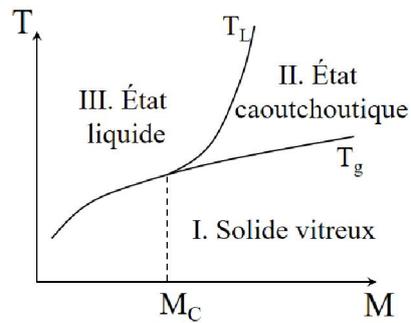
La température de transition vitreuse notée  $T_g$  (glass en anglais) est la température à partir de laquelle le polymère se ramollit et passe dans un état caoutchoutique.

- $T < T_g$ , le polymère est à l'état vitreux : les chaînes sont figées, le solide est dur et cassant.
- $T > T_g$ , le polymère à l'état caoutchoutique : état élastique au sens habituel du terme : celui d'un allongement important sous l'effet d'une force de traction relativement faible.

Pour savoir si un polymère est thermoplastique ou élastomère, on regarde sa température de transition vitreuse.

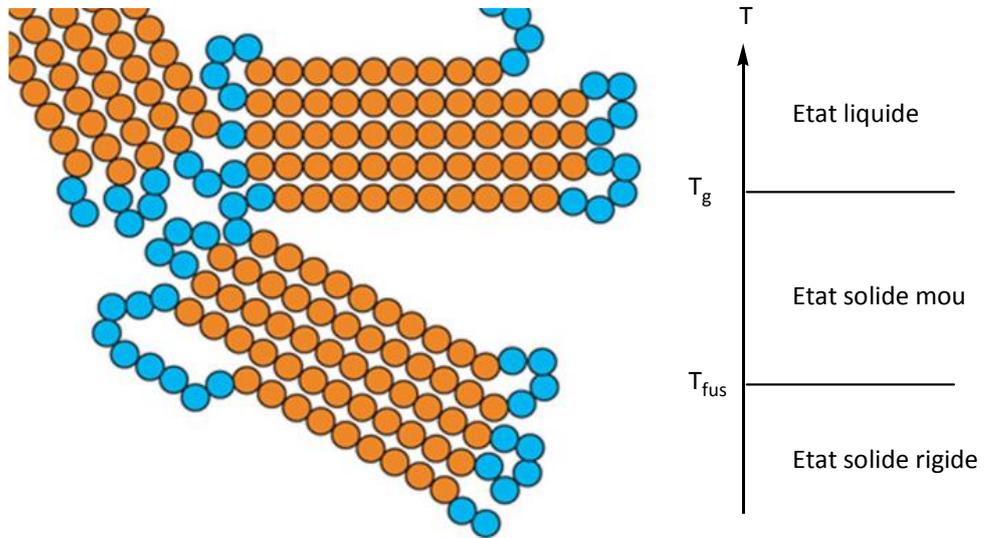
- Les plastiques durs comme le polystyrène ont une température de transition vitreuse:  $T_g \approx 100$  °C  
 $T_g > T_a$  donc le polymère est dur et peu déformable à température ambiante. Il s'agit d'un thermoplastique.
- Les caoutchoucs ont une température de transition vitreuse:  $T_g \approx -100$  °C  
 $T_g < T_a$  donc le polymère est mou et déformable à température ambiante. Il s'agit d'un élastomère.

## Diagramme de phase d'un polymère amorphe



### II.2.c. Polymère semi-cristallin

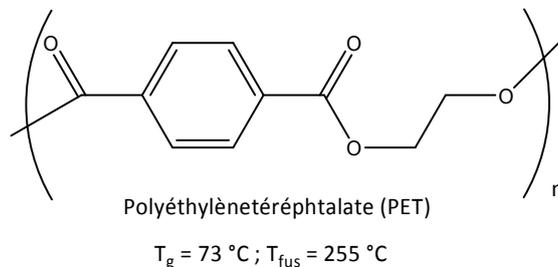
Un polymère semi-cristallin possède des zones amorphes et des zones cristallines. Le taux de cristallinité d'un polymère (en %) correspond au rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du système.



Un polymère semi-cristallin possède donc deux températures caractéristiques :  $T_g$  et  $T_{fus}$

- $T < T_g$  : état vitreux (matériau dur) ;
- $T_g < T < T_{fus}$  : état solide souple (matériau moins dur et déformable) ;
- $T > T_{fus}$  : état caoutchoutique puis liquide visqueux.

#### Exemple du polyéthylènetéréphtalate (PET)



Le PET est un polymère constitué de macromolécules linéaires.

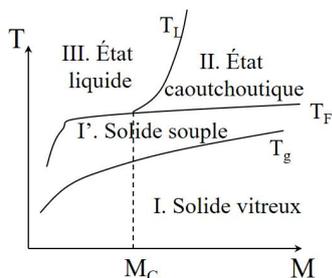
Il présente une température de transition vitreuse et une température de fusion, c'est donc un polymère semi-cristallin.

$T_a < T_g$  donc le PET est dur à température ambiante, on peut le chauffer au dessus de sa  $T_g$  pour modifier sa forme et le mouler : il s'agit d'un thermoplastique.

### Remarques :

- Le caractère cristallin est d'autant plus important que les ramifications et les réticulations sont peu nombreuses.
- Le taux de stéréorégularité augmente le caractère cristallin. Un polymère atactique a un caractère amorphe important alors qu'un polymère stéréorégulier a un caractère semi-cristallin (meilleur rapprochement des chaînes, augmentation des forces d'interaction).

### Diagramme d'état d'un polymère semi-cristallin



$T_F$  température de fusion des zones cristallines  
 $T_L$  température de liquéfaction

### II.2.d. Influence de quelques facteurs sur la température de transition vitreuse $T_g$

**Tout facteur qui facilite le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres abaisse la température de transition vitreuse.** Cela est dû au fait que l'énergie à apporter pour passer dans un « état souple » est moins importante.

#### ➤ Flexibilité de la chaîne principale

La présence de liaisons doubles, d'atomes électronégatifs (liaisons polaires cause de rigidification), de cycles aromatiques entraîne une **augmentation de la rigidité de la chaîne, donc une augmentation de  $T_g$ .**

Polymère	$T_g$ (°C)	Flexibilité de la chaîne
$-(CH_2 - CH_2)_n -$	$\sim -100$	Bonne
$-(O - CH_2)_n -$	- 50	Réduite par la présence des atomes d'oxygène
$-(Ph - O)_n -$	+ 85	Réduite par rapport au cas précédent par la présence des cycles benzéniques

#### ➤ Influence des substituants

##### Cas de substituants rigides

Plus leur taille augmente, plus les mouvements segmentaires des chaînes principales sont gênés, donc plus  $T_g$  augmente.

Polymère	Polyéthylène PE	Polypropylène PP	Polystyrène PS
$T_g$ (°C)	$\approx -100$	$\approx -10$	$\approx +100$

##### Cas de substituants flexibles

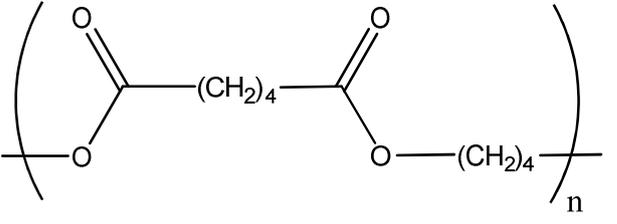
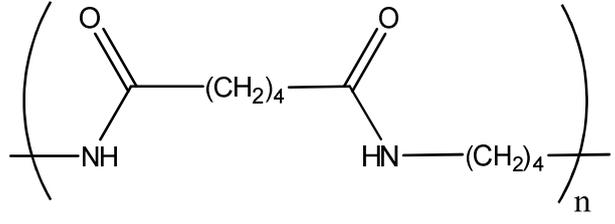
Plus leur taille augmente, plus il y a augmentation du volume libre entre chaînes (les groupes flexibles ont tendance à écarter les chaînes les unes des autres), donc plus  $T_g$  est basse.

Soit une macromolécule du type  $-(CH_2 - CHZ)_n -$  avec Z un groupe latéral.

Groupe latéral Z	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
T <sub>g</sub> (°C)	≈ -10	≈ -24	≈ -40	≈ -50

➤ **Existence de liaisons hydrogène intermoléculaires**

Ces liaisons entre macromolécules augmentent l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement les segments de chaînes, donc augmente T<sub>g</sub>.

Polymère		
T <sub>g</sub> (°C)	≈ -50	≈ +43

➤ **Influence de la tacticité**

La tacticité a une influence sur la valeur de T<sub>g</sub>, mais aucune règle simple ne permet de prévoir comment varie T<sub>g</sub> selon la tacticité d'un polymère donné.

T <sub>g</sub> (°C)	Isotactique	Syndiotactique	Atactique
PS	97	95	100
PMMA	45	150	100

➤ **Influence de la masse molaire**

Une augmentation de masse molaire moyenne entraîne une augmentation de T<sub>g</sub>.

Par exemple, pour le PS :

- Si  $\bar{M}_n = 3\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; T<sub>g</sub> = 43 °C ;
- Si  $\bar{M}_n = 300\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; T<sub>g</sub> = 101 °C.

➤ **Réticulations**

Une réticulation croissante augmente T<sub>g</sub> car les ponts covalents entre macromolécules s'opposent aux mouvements de longs segments de chaînes.

➤ **Ajouts d'adjuvants**

La température de transition vitreuse T<sub>g</sub> diminue par ajout d'adjuvants dits plastifiants. Un plastifiant est une petite molécule peu volatile, miscible au polymère qui va se mettre entre les chaînes de polymères et donc augmenter le volume libre ce qui favorise la mobilité segmentaire.

Remarque : l'odeur de voiture neuve est due aux plastifiants qui s'évaporent des parties en plastique à l'intérieur du véhicule (tableau de bord). Leur départ fait augmenter la température de transition vitreuse.

## II.3. Propriétés mécaniques

### II.3.a. Loi de Hooke et module d'Young

Une éprouvette cylindrique de section  $S$  et de longueur initiale  $l_0$  est soumise à une force de traction (étirement)  $F$ , elle prend alors une longueur  $l$ .

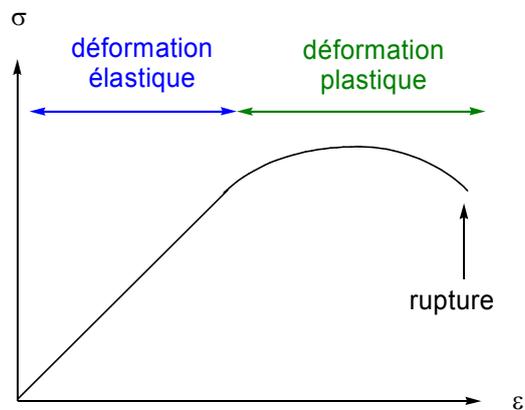


Diagramme de traction pour un matériau ductile  
(pour les polymères il concerne principalement les thermoplastiques)

Loi de Hooke : L'allongement relatif est proportionnel à la contrainte exercée sur l'éprouvette

$$\sigma = \varepsilon \times E \text{ avec } \varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$$

Cette loi est souvent suivie dans la zone de déformation élastique.

Pour une contrainte donnée, l'allongement relatif est d'autant plus important que le module d'Young est faible. Autrement dit, un matériau est d'autant plus déformable que son module d'Young est faible.

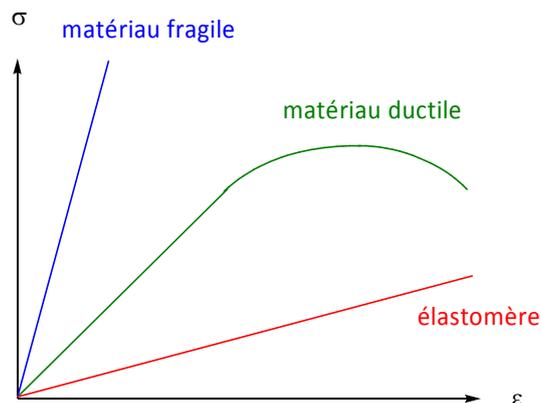
Le module de Young est une caractéristique du matériau ; c'est l'équivalent en mécanique des milieux continus de la raideur d'un ressort.

Le module d'Young dépend de la température. Sa mesure permet d'accéder à la température de transition vitreuse d'un polymère.

Ordres de grandeur :

- pour un métal : 100 GPa ;
- pour un polymère à l'état vitreux ( $T < T_g$ ) : 1 GPa ;
- pour un polymère à l'état caoutchoutique ( $T > T_g$ ) : 1 – 100 MPa.

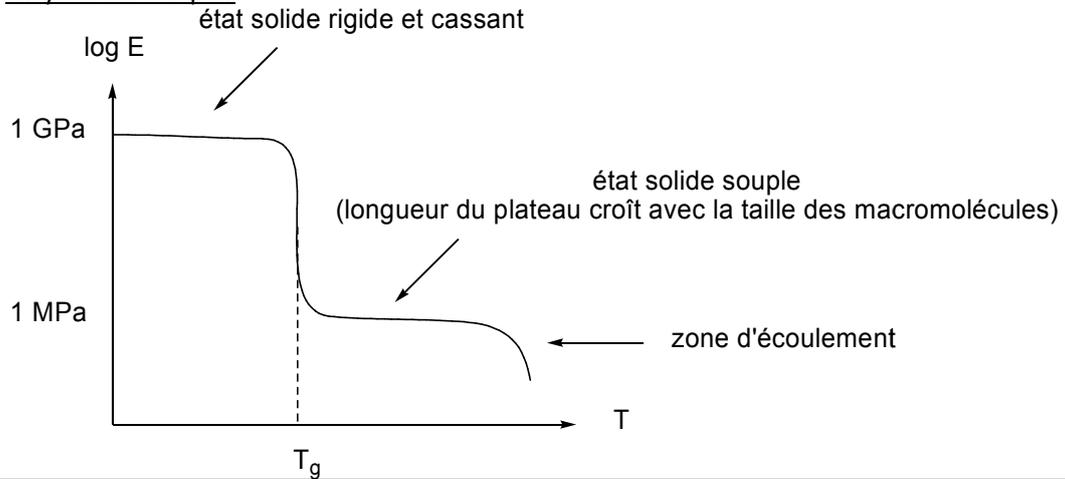
Par rapport à un matériau amorphe, un matériau cristallin possède un module d'Young, une densité, une dureté et une résistance à la rupture plus élevées. Sa fragilité est également plus grande.



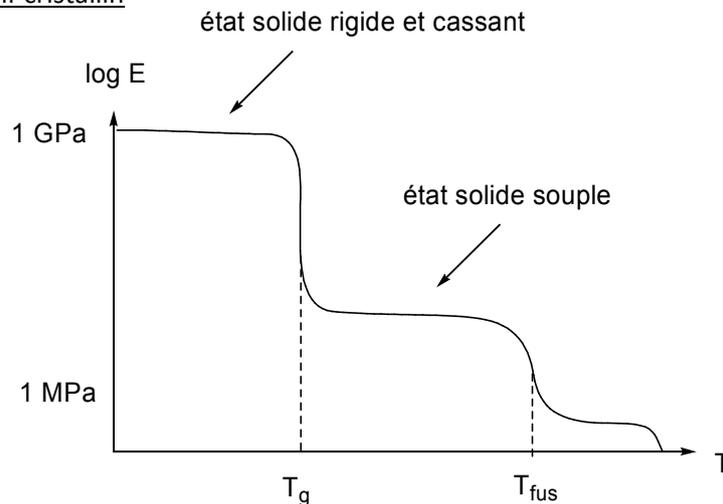
### II.3.b. Influence de la température sur le module d'Young

#### Influence de la température

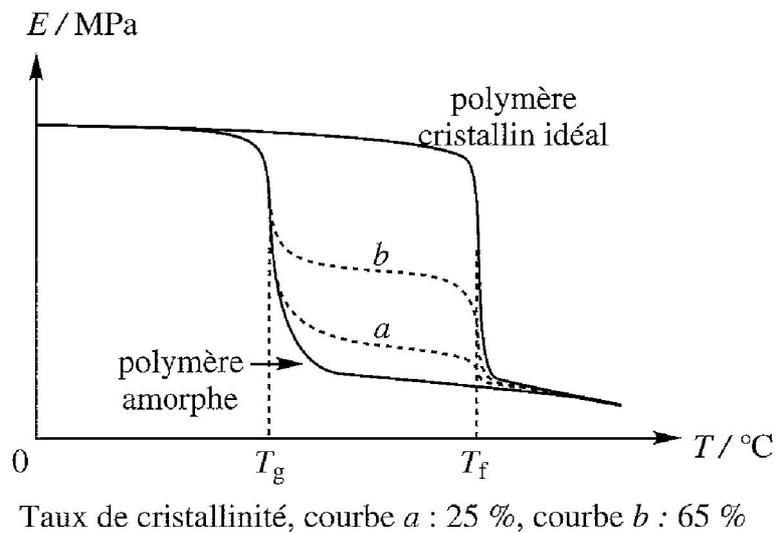
➤ Polymère amorphe



➤ Polymère semi-cristallin



Lors de la transition vitreuse, la chute du module est moins importante que pour un polymère amorphe. Elle dépend du taux de cristallinité : plus celui-ci est important, moins la chute du module est importante.



➤ Polymère réticulé

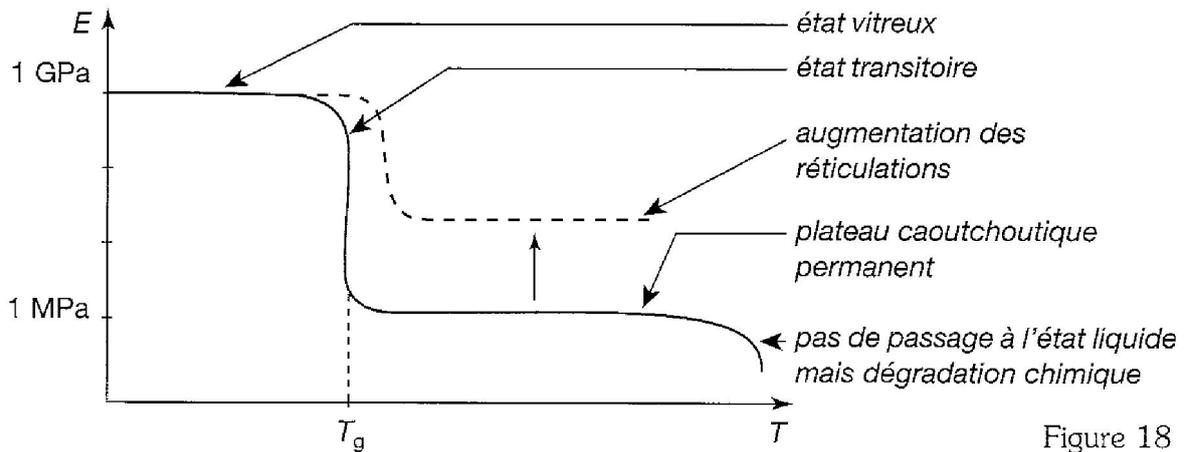


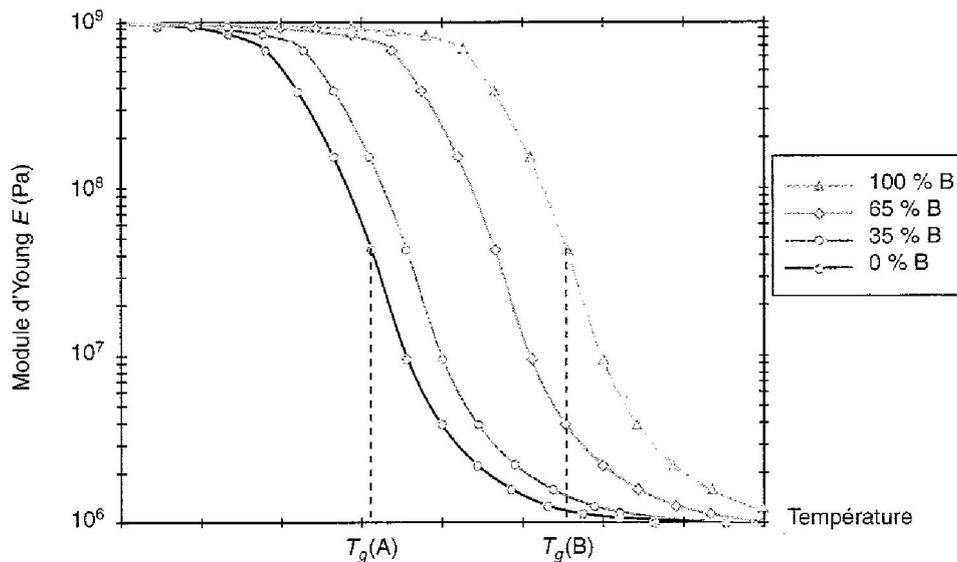
Figure 18

Le diagramme ne fait plus apparaître que la température de transition vitreuse et le saut du module d'Young dépend de la quantité de réticulation.

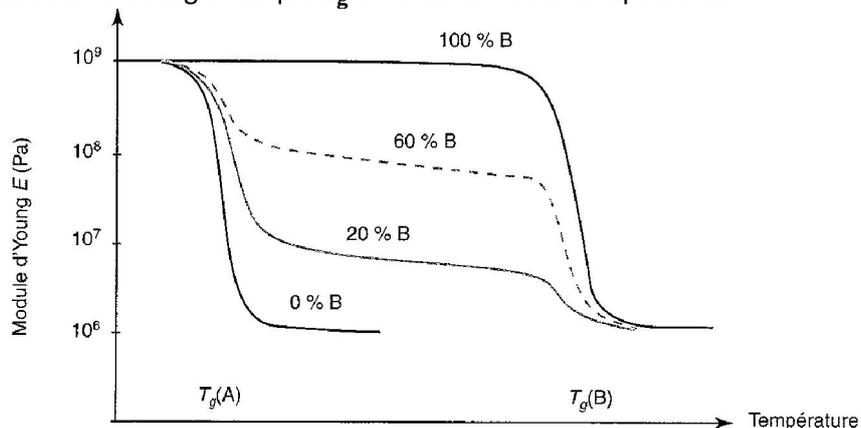
- S'il y a peu de réticulations,  $T_g < T_{\text{ambiante}}$ , c'est un élastomère ;
- S'il y a beaucoup de réticulations,  $T_g > T_{\text{ambiante}}$ , le polymère est thermodur.

➤ Copolymère amorphe

- Un copolymère statistique possède une seule température de transition vitreuse  $T_g$  intermédiaire entre celle des deux homopolymères polyA et polyB.



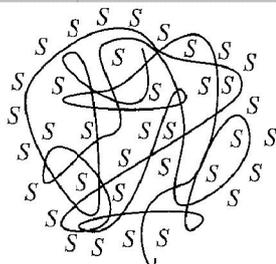
- Un copolymère à blocs possède deux températures de transition vitreuse, voisines de  $T_g(A)$  et  $T_g(B)$ . La diminution du module d'Young à chaque  $T_g$  est fonction de la composition.



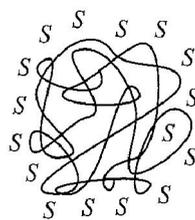
## II.4. Solubilité et gonflement (complément)

Dans un bon solvant, les interactions entre chaînes et solvant sont favorisées par rapport aux interactions entre chaînes.

- Les molécules de solvant entrent dans la pelote entre les segments de chaîne qui s'écartent, il en résulte un gonflement de la pelote.
- Lorsque la quantité de bon solvant augmente, les interactions entre molécules de solvant et les chaînes de polymères amènent les chaînes à s'écarter les unes des autres jusqu'à ce que le polymère se solubilise.



bon solvant



mauvais solvant

### Gonflement et solubilité

Thermoplastique linéaire ou branché, élastomère	solubles dans un certain nombre de solvants et on constate que leur solubilité diminue quand la masse molaire moyenne augmente. Un morceau de polystyrène gonfle puis se dissout dans un bon solvant comme le toluène.
Thermodurcissable	Insoluble dans tous les solvants (structure fortement réticulée), le solvant provoque le <u>gonflement du réseau tridimensionnel</u> . Une balle de squash se limite à gonfler dans un bon solvant, mais ne se solubilise pas.

#### ➤ Un polymère superabsorbant : le polyacrylate

Les hydrogels sont des polymères hydrophiles partiellement réticulés ayant la propriété d'absorber une grande quantité d'eau et formant un gel mou et déformable. C'est le cas par exemple du poly(acide acrylique). Après réticulation par des triols et transformation partielle des groupes acide carboxylique en ions carboxylate par action d'une base, on obtient des superabsorbants (SAP) utilisés par exemple dans les couches-culottes. Ils peuvent absorber jusqu'à 500 fois leur masse en eau.

